

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-171924

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

C08F 10/06
// B29C 49/00
C08F 4/654
C08J 5/18
B29K 23:00
B29L 7:00

(21)Application number : 09-341195

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 11.12.1997

(72)Inventor : ITO MASAOKI

(54) CRYSTALLINE POLYPROPYLENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a propylene showing a high melt tension, most suitable for blow molding and sheet molding.

SOLUTION: This crystalline polypropylene has the following physical values of (1) 0.1-1,000 g/10 minutes melt flow rate(MFR) measured at 230° C under 2.16 kg load, (2) ≤5.0 wt.% of dissolved amount(CXS) in xylene at 23° C, (3) ≥163° C main endothermic peak temperature(Tmp) of a melt curve measured by a differential scanning calorimeter(DSC), (4) ≥96.0 isotactic pentad ratio (mmmm) measured by ¹³C-NMR and (5) ≥20.0 Mz/Mn measured by GPC.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3350643

[Date of registration] 13.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-171924

(43) 公開日 平成11年(1999) 6 月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 10/06		C 0 8 F 10/06
// B 2 9 C 49/00		B 2 9 C 49/00
C 0 8 F 4/654		C 0 8 F 4/654
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18 C E S
B 2 9 K 23:00		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-341195	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月11日	(72) 発明者	伊藤 正顯 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市事業所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 結晶性ポリプロピレン

(57) 【要約】

【課題】 高い熔融張力を示すブロー、シート用に最適なポリプロピレンの提供。

【解決手段】 下記の物性値を有することを特徴とする結晶性ポリプロピレン。

(1) 230℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレイト(MFR)が、0.1~1000g/10min.

(2) 23℃におけるキシレンへの溶解量(CXS)が、5.0重量%以下

(3) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した溶解曲線の主吸熱ピーク温度(Tmp)が、163℃以上

(4) ¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)が、96.0以上

(5) GPCで測定したMz/Mnが、20.0以上

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の物性値を有することを特徴とする結晶性ポリプロピレン。

(1) 230℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレイト(MFR)が、0.1~1000g/10min.

(2) 23℃におけるキシレンへの溶解量(CXS)が、5.0重量%以下

(3) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した融解曲線の主吸熱ピーク温度(Tmp)が、163℃以上

(4) ¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)が、96.0以上

(5) GPCで測定したMz/Mnが、20.0以上

【請求項2】 示差走査型熱量計(DSC)により測定した融解曲線の主吸熱ピーク温度(Tmp)が164℃以上である請求項1記載の結晶性ポリプロピレン。

【請求項3】 ¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)が96.5重量%以上である請求項1記載の結晶性ポリプロピレン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熔融張力が高く、成形加工性に優れた結晶性ポリプロピレンに関し、更に詳しくは、ブロー成形、シート成形に適する結晶性ポリプロピレンに関する。

【0002】

【従来の技術】シート、ブロー成形等に使用するポリマーは熔融張力の高いことが必要とされ、その為には分子量分布が広いことが必要とされてきた。そこで従来、熔融張力の高いポリマーを製造するにはTiCl₄系触媒を使用してきた。しかしながらTiCl₄系触媒の使用には一般に活性が低く、また立体規則性が劣ることから製品の剛性が十分高くないといった問題点がある。そこでこれらの問題を解決するため、高活性で、高立体規則性を持つポリプロピレンを製造できるMgCl₂担持型触媒に関して種々検討が行われてきた。しかし分子量分布に関してはTiCl₄系触媒と比べ狭く、熔融張力も十分高くないため成形加工性がよくないという問題点がある。したがってブロー、シートといった高い熔融張力が必要とされる成形方法に対しては、MgCl₂担持型触媒により製造されるポリマーは最適なポリマー設計のなされたものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は前述の問題点を解決することであり、高い熔融張力を示す特定の物性値を有するブロー、シート用に最適なポリプロピレンを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は高い熔融張力を持たせるために特定の物性値を有するポリプロピレンを

提供することにより前述の問題点を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明のポリプロピレンは、下記の範囲の物性値を有することを特徴とする結晶性ポリプロピレンを提供するものである。

【0005】(1) 230℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレイト(MFR)が、0.1~1000g/10min.

(2) 23℃におけるキシレンへの溶解量(CXS)が、5.0重量%以下

(3) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した融解曲線の主吸熱ピーク温度(Tmp)が、163℃以上

(4) ¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)が、96.0以上

(5) GPCで測定したMz/Mnが、20.0以上

【0006】

【発明の実施の形態】本発明結晶性ポリプロピレンのMFR(メルトフローレイト)は、一般的には0.1~1000(g/10min.)の範囲が好ましく、シート、ブロー成形においては0.5~50(g/10min.)の範囲が好ましく使用できる。MFRが0.1(g/10min.)未満のときは、一般的に成形時熔融粘度が高くなり成形機の背圧が高くなり好ましくない。

【0007】また、1000(g/10min)を越えると熔融張力が低下し、成形が困難になる。キシレン溶解量(CXS)は5.0重量%以下の範囲内であるが、好ましくは2.0重量%以下である。CXSが5重量%を越えると、成形表面がべたつき商品価値が損われる。

【0008】示差走査型熱量計(DSC)の融解曲線の主吸熱ピーク温度(Tmp)は163℃以上、好ましくは164℃以上の範囲である。163℃を下廻るとポリプロピレンの特徴である耐熱性が低下して好ましくない。また¹³C-NMRで測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)は96.0wt%以上、好ましくは96.5wt%以上の範囲である。アイソタクチックペンタッド分率が96.0未満であると製品の結晶性が低下し剛性が低下するので好ましくない。

【0009】また、GPCで測定したZ平均分子量とn平均分子量の比(Mz/Mn)が、20以上が好ましい。このように規定する根拠は以下のとおりである。従来、成形加工性をよくするためには分子量分布が広いことが必要といわれており、その指標としてGPCで測定したQ値(Mw/Mn)を使用している。しかしながらQ値で表示した場合、必ずしもQ値と成形性が相関しない問題があった。

【0010】本発明は、熔融張力、成形性について検討した結果、高い熔融張力を持たせるためには高分子量側への分子量分布の広がりが重要であり、特定のMz/Mn値を有する結晶性ポリプロピレンを使用することにより熔融張力が高く成形加工性に優れることが見出され

γ_{c}

【0011】このMz/Mnが20以下であると相対的に高分子量成分が足りず、シート、ブロー成形を行った場合十分な熔融張力が得られず成形加工性が悪くなる。また本発明の結晶性ポリプロピレンの製造は、本発明が目的とするポリプロピレンが得られる限りにおいて任意のものでありうるが、次のような方法が挙げられる。

【００１２】＜オレフィン重合用触媒＞本発明に用いることのできる触媒は、成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）を組み合わせるものである。ここで「組み合わせる」ということは、成分が挙示のもの（すなわち、成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）のみであるということ）を意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

【0013】(1) 固体触媒成分

成分(A)は、特定の固体成分(成分(A1))および特定のケイ素化合物(成分(A2))との接触生成物である。このような本発明の成分(A)は、上記必須二成分以外の合目的な他の成分共存を排除しない。

【0014】成分(A1)

本発明で用いられる固体成分は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有してなるプロピレンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の三成分以外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

【００１５】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等の $Mg(OR^6)_z - pX_p$ （ここで、 R^6 は炭化水素基、好ましくは炭素数１～１０程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 2$ である。）で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0016】またチタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR')_q$ （ここで、 R' は炭化水素基、好ましくは炭素数1～10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 q は $0 \leq q \leq 4$ である。）で表される化合物が挙げられる。

[0017] 具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-i\text{-}so-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$

$\text{H}_3)$, Br_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Cl_3 , $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Cl_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, Cl_3 , $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_6\text{H}_5)_3$, Cl_3 , $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, Cl_3 , $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Cl_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_{17})_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 等が挙げられる。

【0018】また、 TiX' 、（ここで、 X' はハロゲンである。）に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5O$ 等が挙げられる。

【0019】また、 $TiCl_3$ 、 $(TiCl_2)$ を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でも $TiCl_4$ 、 $Ti(O-n-C_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ が好ましい。

【0020】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび（または）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えばAlCl₃、等のアルミニウムのハロゲン化物やSiCl₄、等のケイ素のハロゲン化物、PCl₃、PCl₅、等のリンのハロゲン化物、WCl₆、等のタングステンのハロゲン化物、MoCl₅、等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0021】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(O-i\text{-}so-C_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_2Cl$ 等のアルミニウム化合物および $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_2Cl$ 等のホウ素化合物等や他成分を使用することも可能であり、これらがアルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差し支えない。

【0022】さらに、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。この固体成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール

類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0023】より具体的には、(イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6~25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3~15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒドナフトアルデヒドナードの炭素数2~15のアルデヒド類、(ホ)ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリドナードの有機酸モノエステル、または、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘブチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1,2-シクロヘキサノールカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1,2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1,1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2~20の有機酸エステル類、(ヘ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、(ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2~15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香

酸アミド、トルイル酸アミドナードの酸アミド類、

(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、(ヲ)2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(tert-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-S-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-tert-ブチルプロピオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類、(ワ)2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイル-4,5-ジメチル安息香酸エチルなどのケトエステル化合物類等を挙げることができる。これらの電子供与体は、二種類以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物および酸ハライド化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物およびフタル酸ジハライド化合物である。

【0024】成分(A2)

本発明で用いられるケイ素化合物は、一般式 $R^1 R^2 Si(OC_2H_5)_2$ 、(ここで、 R^1 は分岐脂肪族炭化水素基または環状脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基である。)で表されるものである。ここで、 R^1 が分岐脂肪族炭化水素基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基(例えば、フェニル基またはメチル置換フェニル基)であることが好ましい。さらに好ましい R^1 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-位炭素原子が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。 R^1 が分岐炭化水素基である場合の炭素数は通常3~20、好ましくは4~10である。また、 R^1 が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは5~10である。 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基が好ましく、炭素数が1~20、好ましくは1~10の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有炭化水素基である。本発明で利用できるケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。

【0025】 $(tert-C_4H_9)_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)_2Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)_2Si(n-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)_2Si(iso-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)_2Si(n-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)_2Si(iso-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$ 、

$\text{H}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}$
 $(\text{sec-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-}$
 $\text{C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{O}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{cyclo-}$
 $\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-C}_4\text{H}_9)$
 $\text{Si}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-}$
 $\text{C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}$
 $_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{O-iso-}$
 $\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}$
 $(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-C}_4\text{H}_9)$
 $\text{Si}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}$
 $(\text{O-n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-}$
 $\text{C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{O-n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{iso-}$
 $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{sec-C}_4\text{H}_9)_2$
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{neo-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)(\text{O}$
 $\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)(\text{O}$

$\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{H}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}$
 $(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_3)_2(\text{C}$
 $_2\text{H}_5)\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{tert-}$
 $\text{C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_3)_2(\text{C}$
 $_2\text{H}_5)\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{ノルボルニル})\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{ノルボルニル})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{アダマンチル})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 $(\text{アダマンチル})\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等

【0026】さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記の必須成分の他に必要に応じて任意成分を含んでなりうることは前記の通りであるが、そのような任意成分として適当なものとしては以下の化合物を挙げることができる。

【0027】(イ) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH_4)中の少なくとも1つの水素原子がビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)に置き換えられ、そして残りの水素原子のいくつか、ハロゲン(好ましくはCl)、アルキル基(好ましくは炭素数1~12の炭化水素基)、アリール基(好ましくはフェニル)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造を示すものである。

【0028】より具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 等を例示することができる。

【0029】(ロ) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物

周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物中金属の残りの原子価(もしそれがあれば)は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基(ヒドロカルビル基は、

炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度)、あるいは酸素原子を介した当該金属(具体的には、メチルアルモキサンの場合の $-O-A1(CH_3)-$)その他で充足される。

【0030】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムブローマイド等の有機マグネシウム化合物、(ハ)ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルモキサン等の有機アルミニウム化合物がある。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0031】上記任意成分(イ)および(ロ)は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0032】成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、または必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間および/または最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。

【0033】その場合に、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物を先ず製造し、それを前記一般式のケイ素化合物と接触させる方式(いわば二段法)によることもできるし、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこのケイ素化合物を存在させることによって一挙に成分(A)を製造する方式(いわば一段法)によることも可能である。好ましい方式は前者である。

【0034】前記の成分(A)を構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0035】成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化

物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で $0.0001 \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してmol比で $0.01 \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.1 \sim 100$ の範囲内である。成分(A2)のケイ素化合物の使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するケイ素の原子比(Si/Ti)で $0.01 \sim 1000$ 、好ましくは $0.1 \sim 100$ の範囲内である。

【0036】ビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するmol比で $0.001 \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 100$ の範囲内である。アルミニウムおよびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で $0.001 \sim 100$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 1$ の範囲内である。電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で $0.001 \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 5$ の範囲内である。

【0037】成分(A)は、成分(A1)および成分(A2)の接触により、必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法により製造される。

(イ)ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、チタン含有化合物、ケイ素化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させる方法。

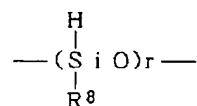
【0038】(ロ)アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、ケイ素化合物、チタンハロゲン含有化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させる方法。

【0039】(ハ)ハロゲン化マグネシウムとチタントラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および(または)ケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物とスルホン酸エステル化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0040】

【化1】



【0041】(ここで、 R^* は炭素数1~10程度の炭化水素基であり、 r はこのポリマーケイ素化合物の粘度が1~100cSt程度となるような重合度を示す。) 具体的には、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

【0042】(ニ) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび(または)電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、ケイ素化合物、チタン化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0043】(ホ) グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでケイ素化合物、チタン化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0044】(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および(または)チタン化合物、ケイ素化合物およびスルホン酸エステル化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0045】これらの製造方法の中でも(イ)(ハ)、(ニ)および(ヘ)が好ましい。成分(A)は、その製造の中間および(または)最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族または芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化 n -ブチル、1, 2-ジクロロエチレン、四塩化炭素クロルベンゼン等)で洗浄することができる。

【0046】成分(A)は、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、2, 4-ペンタジエン、2, 6-オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサジエン、trans-2, trans-4-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエン、ジシク

ロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、 p -ジビニルベンゼン、 m -ジビニルベンゼン、 O -ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0047】チタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1gあたり0.001~100g、好ましくは0.1~50g、さらに好ましくは0.5~10gの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150℃、好ましくは0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α -オレフィンを重合するときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのとき n -ヘキサン、 n -ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。

【0048】(2)有機アルミニウム化合物成分有機アルミニウム化合物成分(成分(B))の具体例としては、 R^s 、 $-AlX_s$ または R^{1s} 、 $-Al(OR^{1s})_s$ 。(ここで、 R^s および R^{1s} は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子であり、 R^{1s} は炭化水素基であり、 X はハロゲンであり、 s および t はそれぞれ $0 \leq s < 3$ 、 $0 < t < 3$ である。)で表されるものがある。具体例には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリ- n -オクチルアルミニウム、トリ- n -デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。

【0049】これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば R^{1u} 、 $-Al(OR^{1u})_u$ 。(ここで、 R^{1u} および R^{1u} は同一または異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、 u は $0 < u \leq 3$ である。)で表されるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウム

13

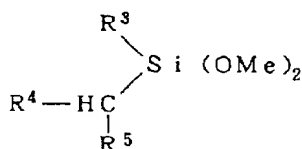
ジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。成分(B)の有機アルミニウム化合物成分と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $Al/Ti=1\sim1000\text{mol/mol}$ が一般的であり、好ましくは、 $Al/Ti=10\sim500\text{mol/mol}$ の割合で使用される。

【0050】(3)ケイ素化合物成分

ケイ素化合物成分(C)は、下記的一般式で表されるケイ素

【0051】

【化2】



【0052】化合物が好ましく用いられる。

【0053】(ここで、 R^3 は炭素数3~10でSi原子に隣接する炭素原子が2級もしくは3級の脂環式又は分岐鎖状の炭化水素基、 R^4 は炭素数1~10、 R^5 は炭素数2~15の脂肪族炭化水素基で、 R^4 は R^5 よりも炭素数が1以上多い。)

【0054】本発明で利用できるケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。 $(tert-C_4H_9)(sec-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)(2-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)(3-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(sec-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(2-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(3-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3-cyclo-C_6H_5)(sec-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3-cyclo-C_6H_5)(2-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3-cyclo-C_6H_5)(3-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(sec-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(2-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(3-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3-cyclo-C_6H_5)(sec-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3-cyclo-C_6H_5)(2-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3-cyclo-C_6H_5)(3-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、等を挙げることができる。

【0055】これらの中で好ましいのは、 $(tert-C_4H_9)(sec-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(tert-C_4H_9)(2-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、

14

$(tert-C_4H_9)(3-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(sec-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(2-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(cyclo-C_6H_5)(3-C_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、等である。

【0056】<プロピレンの重合>プロピレンの重合工程は、成分(A)、成分(B)及び成分(C)を重合系に供給して重合を行うが、この時加える成分(B)と触媒中のチタン成分との比は任意でありうるが、好ましくは $Si/Ti=0.1\sim100$ の範囲、更に好ましくは $Si/Ti=1\sim10$ である。

【0057】本発明の結晶性ポリプロピレンを製造するための重合方法としては、本発明の目標とするポリプロピレンが得られる限り任意のものでありうるが、下記に例示する方法が挙げられる。炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合(バルク重合)、溶液重合または気相重合等が挙げられる。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が単独または混合物として用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合、多段式重合または予備重合を行なう方式等が挙げられる。重合温度は、通常20~200℃程度、好ましくは50~150℃であり、重合圧力は、大気圧~300kg/cm²程度、好ましくは大気圧~100kg/cm²であり、そのとき分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

【0058】本発明の触媒系での重合は、プロピレンの単独重合の他に、プロピレンと共重合可能なモノマー(例えば、エチレン、 α -オレフィン、ジエン類、スチレン類等)との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては15wt%まで、ブロック共重合においては50wt%まで使用することができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。本発明における各物性値の測定方法および装置を以下に示す。

【0060】[MFR]

装置：タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法：JIS-K6758に準拠した。

【0061】[CXS]

測定方法：試料(約5g)を140℃のキシレン(300ml)中に一度完全に溶解させてから、23℃に冷却し12時間放置した後ろ過し、そのろ液を除去して溶けていた固形物を回収して、回収した固形物の重量割合を求めた。

【0062】[示差走査熱量計(DSC)]

装置：PERKIN-ELCH3R社製 DSC-2

測定方法：試料（約5mg）を200℃で3分間融解後、10℃/min. の速度で30℃まで降温した後、10℃/min. で200℃まで昇温することにより融解曲線を得て、主吸熱ピーク温度（T_{mp}）を求めた。

【0063】¹³C-NMR]

装置：日本電子社製 GSX-270

測定方法：溶媒にo-ジクロロベンゼン/重ベンゼン溶媒を使用し、測定温度130℃で、プロトンデカップリング法により行い、全ポリマー成分中のmmmm成分の重量割合を求めた。

【0064】[溶融張力(MT)]

装置：東洋精機製作所(株)製 キャピログラフ 1B

測定方法：190℃に加熱された内径9.55mmのバレル中を10mm/min. の速度で溶融ポリマーを押し出し、内径2.16mm長さ8mmのオリフィスからでるストランドを4mm/min. の速度で引き取る際の溶融張力を測定した。

【0065】実施例-1

[成分(A)の製造] 十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘブタン200mlを導入し、次いでMgCl₂を0.4mol、Ti(O-n-O, H)₂を0.8mol導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20cStのもの)を48ml導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘブタンで洗浄した。

【0066】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘブタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24mol導入した。次いでn-ヘブタン25mlにSiCl₄0.4molを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘブタンで洗浄した。次いでn-ヘブタン25mlにフタル酸クロライド0.024molを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘブタンで洗浄した。次いで、SiCl₄0.4molを導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘブタンで十分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。

【0067】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘブタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を5g導入し、(tert-C₄H₉)Si(CH₃)(OC₂H₅)1.0ml、Al(C₂H₅)₃1.7gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘブタンで十分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、1.4wt%であった。

【0068】[プロピレンの重合] 攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5lのステンレス鋼製オートク

レーブに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘブタンを500ml、成分(B)としてトリエチルアルミニウム125mg、成分(C)として(tert-C₄H₉)(sec-C₄H₉)Si(OC₂H₅)₂0.72mgおよび上記で製造した成分(A)を15mg、次いで水素を150ml導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマースラリーをろ過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、155.6gのポリマーが得られた。ろ過液からは、0.63gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=3.43(g/10min.)、23℃のキシレン溶解量(CXS)=1.42(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(T_{mp})=164.7(℃)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)=96.7(%)、MT=4.3g、GPCで測定したM_z/M_n=25.8であった。

【0069】実施例-2

成分(C)として(tert-C₄H₉)(sec-C₄H₉)Si(OC₂H₅)₂3.6mgを使用し、水素を345ml導入する以外は実施例1と同様の重合を行った。その結果、176.1gのポリマーが得られた。ろ過液からは、0.61gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=5.85(g/10min.)、23℃のキシレン溶解量(CXS)=0.83(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(T_{mp})=164.7(℃)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)=96.7(%)、MT=4.1g、GPCで測定したM_z/M_n=20.6であった。

【0070】実施例-3

成分(B)として(cyclo-C₆H₁₁)(CH₃)Si(OC₂H₅)₂を使用し、水素を150ml導入する以外は実施例2と同様の重合を行った。その結果、178.0gのポリマーが得られた。ろ過液からは、0.331gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=2.48(g/10min.)、23℃のキシレン溶解量(CXS)=1.20(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(T_{mp})=164.2(℃)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)=96.5(%)、MT=4.8g、GPCで測定したM_z/M_n=20.2であった。

【0071】実施例-4

成分(B)として(cyclo-C₆H₁₁)₂Si(OC₂H₅)₂を使用し、水素を150ml導入する以外は実施例2と同様の重合を行った。その結果、173.1gのポリマーが得られた。ろ過液からは、0.52gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=1.67(g/10min.)、23℃のキシレン

溶解量(CXS)=1.40(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(Tmp)=164.0(°C)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmm)=96.6(%)、MT=6.1g、GPCで測定したMz/Mn=21.0であった。

【0072】実施例-5

成分(C)として(cyclo-C₆H₁₁)(CH₃)Si(OCH₃)₂ 3.6mgを使用し、水素を150ml導入する以外は実施例1と同様の重合を行った。その結果、165.0gのポリマーが得られた。ろ過液からは、0.60gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=1.5(g/10min.)、23°Cのキシレン溶解量(CXS)=1.50(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(Tmp)=164.0(°C)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmm)=96.5(%)、MT=6.3g、GPCで測定したMz/Mn=20.9であった。

【0073】比較例-1

成分(C)を使用せず、水素を75ml導入する以外は実施例1と同様の重合を行った。その結果、128.7gのポリマーが得られた。ろ過液からは、1.00gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=2.47(g/10min.)、23°Cのキシレン溶解量(CXS)=2.99(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(Tmp)=162.2(°C)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmm)=93.7(%)、MT=2.8g、GPCで測定したMz/Mn=16.3であった。

【0074】比較例-2

*30

*成分(C)として(tert-C₄H₉)(CH₃)Si(OCH₃)₂ 0.72mgを使用する以外は実施例1と同様の重合を行った。その結果、151.4gのポリマーが得られた。ろ過液からは、0.74gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=9.61(g/10min.)、23°Cのキシレン溶解量(CXS)=1.99(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(Tmp)=164.0(°C)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmm)=96.3(%)、MT=3.7g、GPCで測定したMz/Mn=18.4であった。

【0075】比較例-3

成分(A)の製造において(tert-C₄H₉)(CH₃)Si(OC₂H₅)₂のかわりに(tert-C₄H₉)(CH₃)Si(OCH₃)₂を使用する以外は、比較例1と同様の重合を行った。その結果、178.2gのポリマーが得られた。ろ過液からは、0.36gのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=4.78(g/10min.)、23°Cのキシレン溶解量(CXS)=0.35(wt%)、DSCによる溶解曲線のピーク温度(Tmp)=165.0(°C)、NMRによるアイソタクチックペンタッド分率(mmm)=97.2(%)、MT=1.9g、GPCで測定したMz/Mn=15.9であった。

【0076】

【発明の効果】本発明により、熔融張力の高い結晶性ポリプロピレンを規定できる。またこれを用いることにより、成形加工性に優れることから、ブロー、シート成形に最適に使用しうる効果がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B29L 7:00